

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-007299

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-127806

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.2002

(72)Inventor : CHO JAE-PHIL
HWANG SANG-MOON
KIM GEUN-BAE
CHO GENICH
PARK YOUNG-CHUL

(30)Priority

Priority number : 2001 297783

Priority date : 14.06.2001

Priority country : US

2001 304793

13.07.2001

US

2001 995868

29.11.2001

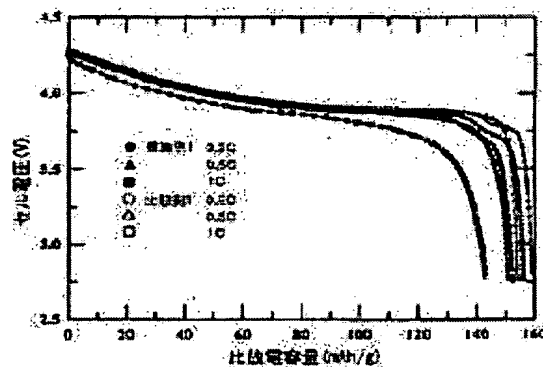
US

(54) ACTIVE MATERIAL FOR BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND MANUFACTURING METHOD OF THE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active material for a battery having superior electro chemical characteristics, such as capacity characteristics, characteristics and high thermal stability, and to provide a manufacturing method of the active material for the battery having high productivity and high cost benefit.

SOLUTION: This active material for the battery has a surface treatment layer, containing a compound represented by the chemical formula $MXOk$ on the surface of the active material. In the chemical formula, M is at least one element selected from among a group comprising alkali metals, alkali earth metals, 13 group elements, 14 group elements, transition metals, and rare earth metals; X is an element, capable of forming a double bond with oxygen; and k is in the range of 2 to 4.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7299

(P2003-7299A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数54 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2002-127806(P2002-127806)

(22) 出願日 平成14年4月30日 (2002.4.30)

(31) 優先権主張番号 60/297,783

(32) 優先日 平成13年6月14日 (2001.6.14)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 60/304,793

(32) 優先日 平成13年7月13日 (2001.7.13)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 09/995,868

(32) 優先日 平成13年11月29日 (2001.11.29)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 ▲ちょう▼ 在 弼

大韓民国忠清南道天安市斗亭洞 (無番地)
大字1次アパートメント105棟2002号

(72) 発明者 ▲黄▼ 相 文

大韓民国忠清南道天安市新芳洞 (無番地)
ドゥレ現代アパートメント203棟1002号

(74) 代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎

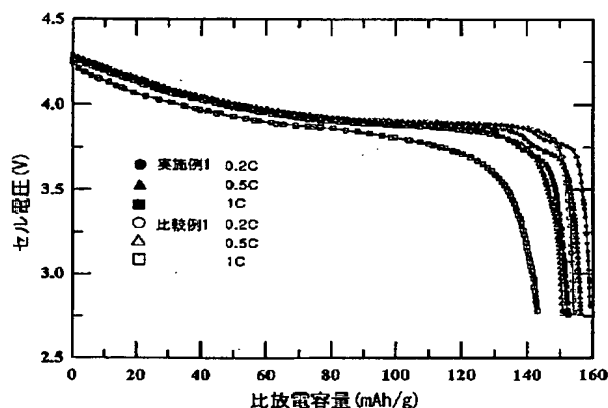
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用活物質及びその製造方法、並びに電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 容量特性、寿命特性など電気化学的特性に優れており、熱的安定性に優れた電池用活物質、及び生産性に優れていて経済的な電池用活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の電池用活物質は、 MXO_k の化学式で表される化合物を含む表面処理層を活物質の表面に有してなり、前記化学式において、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、Xは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、kは2乃至4の範囲の数である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 MXO_k の化学式で表される化合物を含む表面処理層を活物質の表面に有してなる電池用活物質であって、

前記化学式において、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、Xは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、kは2乃至4の範囲の数である。

【請求項2】 前記元素MはNa、K、Mg、Ca、Sr、Ni、Co、Si、Ti、B、Al、Sn、Mn、Cr、Fe、V、Zr、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項3】 前記元素XはP、S、W、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項4】 前記元素Mの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至15重量%である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項5】 前記元素Mの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至6重量%である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項6】 前記元素Xの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至15重量%である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項7】 前記元素Xの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至6重量%である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項8】 前記表面処理層の厚さは0.01乃至2 μm である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項9】 タップ密度が1乃至3 g/cm^3 である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項10】 前記活物質が、電気化学的に可逆的な酸化／還元反応が可能な物質である、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項11】 前記活物質が、リチウムイオンの挿入／脱離が可逆的に可能な物質、リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる化合物、金属、リチウム含有合金及び硫黄系化合物からなる群より選択される少なくとも一つの物質である、請求項10に記載の電池用活物質。

【請求項12】 前記リチウムイオンの挿入／脱離が可逆的に可能な物質はリチウム金属酸化物、リチウム含有カルコゲナイド化合物及び炭素からなる群より選択される少なくとも一つの物質である、請求項11に記載の電池用活物質。

【請求項13】 電池の正極及び負極のうちの少なくとも一つに用いられる、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項14】 マンガン電池、アルカリ電池、水銀電池、酸化銀電池、鉛蓄電池、ニッケル金属ハイドライド

電池、密閉形ニッケルカドミウム電池、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池及びリチウム-硫黄電池からなる群より選択される電池に用いられる、請求項1に記載の電池用活物質。

【請求項15】 リチウム金属酸化物及びリチウム含有カルコゲナイド化合物からなる群より選択されるリチウム挿入化合物、及び表面処理元素MとXを含む固溶体化合物及び MXO_k の化学式で表される化合物を含み、前記リチウム挿入化合物の表面に形成される表面処理層を有する電池用活物質であって、

前記化学式において、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、Xは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、kは2乃至4の範囲の数である。

【請求項16】 前記元素MはNa、K、Mg、Ca、Sr、Ni、Co、Si、Ti、B、Al、Sn、Mn、Cr、Fe、V、Zr、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項17】 前記元素XはP、S、W、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項18】 前記元素Mの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至15重量%である、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項19】 前記元素Mの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至6重量%である、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項20】 前記元素Xの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至15重量%である、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項21】 前記元素Xの含有量は前記電池用活物質に対して0.1乃至6重量%である、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項22】 前記表面処理層の厚さは0.01乃至2 μm である、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項23】 タップ密度は1乃至3 g/cm^3 である、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項24】 前記元素Mおよび前記元素Xの濃度は前記活物質の表面から中心部へ行くに従って次第に低くなる濃度勾配を有する、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項25】 前記リチウム挿入化合物は単斜晶系、六方晶系及びキュービック構造からなる群より選択される少なくとも一つの構造を基本構造として有する、請求項15に記載の電池用活物質。

【請求項26】 前記リチウム挿入化合物は、 $Li_xM_{n-1-y}M'_yA_z$ 、 $Li_xM_{n-1-y}M'_yO_{2-z}B_z$ 、 $Li_xM_{n-2}O_{4-z}B_z$ 、 $Li_xM_{n-2-y}M'_yA_4$ 、 Li_xCo

$_{1-y} M'_{y/2} A_2$ 、 $Li_x Co_{1-y} M'_{y/2} O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} M'_{y/2} A_2$ 、 $Li_x Ni_{1-y} M'_{y/2} O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y M'_{z/2} A_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y M'_{z/2} O_{2-\alpha} B_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_{z/2} A_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_{z/2} O_{2-\alpha} B_\alpha$ の化学式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物であり、前記化学式で、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、 M' は Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、A は O、F、S 及び P からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、B は F、S 及び P からなる群より選択される少なくとも一つの元素である、請求項 15 に記載の電池用活物質。

【請求項 27】 前記リチウム挿入化合物の平均粒径は 1 乃至 $20 \mu m$ である、請求項 26 に記載の電池用活物質。

【請求項 28】 リチウム金属酸化物及びリチウム含有カルコゲナイド化合物からなる群より選択されるリチウム挿入化合物、及び A1 と P とを含む固溶体化合物及び $AlPO_k$ (k は 2 乃至 4) 化合物を含む、前記リチウム挿入化合物の表面に形成される表面処理層、を含む電池用活物質。

【請求項 29】 前記 A1 元素の含有量は前記電池用活物質に対して 0.1 乃至 15 重量% である、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 30】 前記 A1 元素の含有量は前記電池用活物質に対して 0.1 乃至 6 重量% である、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 31】 前記 P 元素の含有量は前記電池用活物質に対して 0.1 乃至 15 重量% である、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 32】 前記 P 元素の含有量は前記電池用活物質に対して 0.1 乃至 6 重量% である、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 33】 前記元素 M および前記元素 X の濃度は活物質粒子の表面から中心部へ行くに従って次第に低くなる濃度勾配を有する、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 34】 前記リチウム挿入化合物は単斜晶系、六方晶系及びキュービック構造からなる群より選択される少なくとも一つの構造を基本構造として有する、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 35】 前記リチウム挿入化合物は、 $Li_x Mn_{1-y} M'_{y/2} A_2$ 、 $Li_x Mn_{1-y} M'_{y/2} O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Mn_{1-y} M'_{y/2} A_2$ 、 $Li_x Co_{1-y} M'_{y/2} O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} M'_{y/2} A_2$ 、 $Li_x Ni_{1-y} M'_{y/2} O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y O_{2-z} B_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y M'_{z/2} A_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Co_y M'_{z/2} O_{2-\alpha} B_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_{z/2} A_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_{z/2} O_{2-\alpha} B_\alpha$ の化学式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物であり、前記化学式で、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、 M' は Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、A は O、F、S 及び P からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、B は F、S 及び P からなる群より選択される少なくとも一つの元素である、請求項 28 に記載の電池用活物質。

$Li_x Ni_{1-y} Co_y M'_{z/2} O_{2-\alpha} B_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_{z/2} A_\alpha$ 、 $Li_x Ni_{1-y} Mn_y M'_{z/2} O_{2-\alpha} B_\alpha$ の化学式で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一つの化合物であり、前記化学式で、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、 M' は Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、A は O、F、S 及び P からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、B は F、S 及び P からなる群より選択される少なくとも一つの元素である、請求項 28 に記載の電池用活物質。

【請求項 36】 前記リチウム挿入化合物の平均粒径は 1 乃至 $20 \mu m$ である、請求項 35 に記載の電池用活物質。

【請求項 37】 タップ密度が 1 乃至 $3 g/cm^3$ である、請求項 35 に記載の電池用活物質。

【請求項 38】 リチウム金属酸化物の酸素と二重結合を形成することができる元素を含む化合物、及びアルカリ金属、アルカリ土類金属、13 族元素、14 族元素、遷移金属、及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素を含む化合物を水に添加してコーティング液を製造する段階、

前記コーティング液に活物質を添加して、前記活物質をコーティングする段階、及び前記コーティングされた活物質を熱処理して、 MXO_k の化学式で表される化合物を含む表面処理層を形成する段階、を含む電池用活物質の製造方法であって、

前記化学式で、M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、13 族元素、14 族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、X は酸素と二重結合を形成することができる元素であり、 k は 2 乃至 4 の範囲の数である。

【請求項 39】 前記元素 M は Na、K、Mg、Ca、Sr、Ni、Co、Si、Ti、B、Al、Sn、Mn、Cr、Fe、V、Zr、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 40】 前記元素 X は P、S、W、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 41】 前記コーティング液中の前記元素 M の含有量は、前記コーティング液に対して 0.01 乃至 30 重量% である、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 42】 前記コーティング液中の前記元素 M の含有量は、前記コーティング液に対して 0.01 乃至 20 重量% である、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 43】 前記コーティング液中の前記元素 X の

含有量は、前記コーティング液に対して 0.01 乃至 30 重量%である、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 44】 前記コーティング液中の前記元素 X の含有量は、前記コーティング液に対して 0.01 乃至 20 重量%である、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 45】 前記活物質が、電気化学的に酸化／還元反応が可能な物質である、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 46】 前記活物質が、リチウムイオンの挿入／脱離が可逆的に可能な物質、リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる化合物、金属、リチウム含有合金及び硫黄系化合物からなる群より選択される、請求項 45 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 47】 前記リチウムイオンの挿入／脱離が可逆的に可能な物質は、リチウム金属酸化物、リチウム含有カルコゲナイド化合物及び炭素からなる群より選択される少なくとも一つの物質である、請求項 46 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 48】 前記熱処理が 100 乃至 700℃の温度で実施される、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 49】 前記熱処理が 100 乃至 500℃の温度で実施される、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 50】 前記熱処理段階前に乾燥段階を更に含む、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 51】 前記熱処理が 1 乃至 20 時間実施される、請求項 38 に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 52】 リチウム金属酸化物の酸素と二重結合を形成することができる元素を含む化合物、及びアルカリ金属、アルカリ土類金属、13 族元素、14 族元素、遷移金属、及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素を含む化合物を水に添加してコーティング液を製造する段階、

前記コーティング液に活物質を添加して、前記活物質をコーティングする段階、

前記コーティングされた活物質を熱処理して、 MXO_k の化学式で表される化合物を含む表面処理層を形成する段階、

前記表面処理層が形成された活物質を集電体にコーティングして電池用電極を製造する段階、及び前記電極を含む電池を組立てる段階、を含む電池の製造方法であって、

前記化学式で、M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、13 族元素、14 族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、X は酸素と二重結合を形成することができる元素であり、

k は 2 乃至 4 の範囲の数である。

【請求項 53】 前記表面処理される活物質は電気化学的に可逆的な酸化／還元反応が可能な物質である、請求項 52 に記載の電池の製造方法。

【請求項 54】 前記表面処理される活物質はマンガン電池、アルカリ電池、水銀電池、酸化銀電池、鉛蓄電池、ニッケル金属ハイドライド電池、密閉形ニッケル-カドミウム電池、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、及びリチウム-硫黄電池からなる群より選択される電池に用いられる、請求項 52 に記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用活物質及びその製造方法、並びに電池の製造方法に関し、より詳しくは、電気化学的特性と熱的安定性に優れた電池用活物質及びその製造方法、並びにその電池用活物質を用いた電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、携帯用電子機器の小型化及び軽量化の傾向と関連して、これら機器の電源として用いられる電池の高性能化及び大容量化に対する必要性が高まっている。また、安全性に優れていて経済性に優れた電池に対しても集中的に研究されている。

【0003】一般に、電池は、使い捨てて使用する 1 次電池と再充電して使用する 2 次電池とに分けられる。前記 1 次電池としては、マンガン電池、アルカリ電池、水銀電池、酸化銀電池などがあり、2 次電池としては、鉛蓄電池、Ni-MH (ニッケル金属ハイドライド) 電池、密閉形ニッケル-カドミウム電池、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、リチウム-硫黄電池などがある。

【0004】このような電池は、正極と負極とに電気化学反応が可能な物質を用いることによって電力を発生させる。電池の容量、寿命、電力量のような電池の性能、安全性及び信頼性を左右する要素は、正極と負極との電気化学反応に参与する活物質の電気化学的特性と熱的安定性である。従って、このような正極活物質や負極活物質の電気化学的特性と熱的安定性を改善しようという研究が進められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】現在用いられている電池用活物質の内のリチウムを使用した場合、単位質量当りの電気容量が大きい、高容量の電池を提供することができ、電気陰性度が大きい、高電圧の電池を提供することができる。しかし、リチウム金属単体では安全性を確保するのに問題があるため、リチウム金属またはリチウムイオンの挿入 (intercalation)、脱離 (deintercalation) が可逆的に可能な物質を電池用活物質として用いる電池が活発に研究されている。

【0006】このような電池のうちの代表的な例としては、正極及び負極でリチウムイオンが挿入／脱離される時の化学ポテンシャル (chemical potential) の変化によって電気エネルギーを生成するリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、リチウムイオンの挿入／脱離が可逆的に可能な物質を正極及び負極活物質として用い、前記正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造される。

【0007】リチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム複合金属化合物が用いられており、その例として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 などの複合金属酸化物が研究されている。前記正極活物質のうち、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのMn系正極活物質は、合成も容易で、値段が比較的安く、環境に対する汚染の恐れも少ないため、魅力のある物質ではあるが、容量が小さいという短所を有している。 LiCoO_2 は、良好な電気伝導度、高い電池電圧、そして優れた電極特性を示し、現在Sony社などから商用化されて市販されている代表的な正極活物質であるが、値段が高く、高率充放電時の安定性が低いという短所を有している。 LiNiO_2 は、前記で言及した正極活物質の中で最も値段が安く、最も高い放電容量の電池特性を示しているが、合成が難しく、前記で言及された物質の中で充放電時に構造的に最も不安定であるという短所がある。

【0008】前記活物質は、リチウムイオンの可逆的な挿入／脱離反応によって活物質の構造的安定性と容量とが決められるLi挿入化合物である。充電電位が上昇するに伴って、Li脱離の量を増加させて電極の容量を増加させるが、化合物が構造的に不安定になって電極の熱的安定性が急激に低下する問題点がある。つまり、完全充電状態の活物質は、電池内部の温度が高くなると一定の温度 (臨界温度) 以上で金属イオンと酸素との結合力が急激に落ちて酸素が多量に発生する。例えば、充電状態の LiCoO_2 活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 1$) の化学構造式を有するが、このような構造の活物質 (特にxが0.5より大きい場合) は不安定であるため、電池内部の温度が高くなると一定の温度以上でコバルトと酸素との結合力が急激に落ちて酸素が遊離される。このような酸素は有機電解液と反応するが、この反応は非常に高い発熱性を示して電池内で熱暴走 (thermal runaway) を起こすだけでなく、電池が爆発する可能性がある。従って、電池の安全性を向上させるためには、酸素と電解液との反応による発熱量及び発熱温度の臨界値の調節が行われるべきである。

【0009】前記発熱量及び発熱温度を調節する方法の一つとして、活物質の製造工程のうちの粉碎工程と分級工程によって活物質の表面積を調節する方法がある。粒子が小さいほど、つまり表面積が大きいほど電池性能、特に低温及び高率での電力量、容量、放電電圧などが向

上する。しかし、電池の安全性、寿命、自己放電特性は粒子が小さくなるほど悪くなるという問題点がある。このような理由で、粒子の大きさによって発熱量及び発熱温度を調節するのには限界がある。

【0010】充放電時の活物質の安定性を向上させるための方法として、Ni系またはCo系リチウム酸化物に他の元素をドーピングする方法が提示された。このような方法の例として、米国特許第5,292,601号には、 LiCoO_2 の性能を改善させた活物質として、 Li_xMO_2 (ここで、MはCo、Ni及びMnのうちの少なくとも一つの元素であり、xは0.5乃至1の数である) が記載されている。

【0011】活物質の安定性を改善するための他の方法としては、活物質の表面を改質する方法がある。特開平9-55210号公報には、リチウムニッケル系酸化物をCo、Al、Mnのアルコキシドでコーティングした後、熱処理して製造される正極活物質が記載されており、特開平11-16566号公報には、Ti、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、またはMoの金属及び／またはこれらの酸化物でコーティングされたリチウム系酸化物が記載されており、特開平11-185758号公報には、リチウムマンガン酸化物の表面に金属酸化物を共沈法でコーティングした後、熱処理して製造される正極活物質が記載されている。

【0012】しかし、前記方法は、活物質の表面と電解液とが反応する初期温度、つまり充電時に正極活物質の金属と結合した酸素が遊離される温度 (発熱開始温度: T_1) を十分に上昇させることができず、また、分解される酸素量 (発熱量) を十分な程度に減少させることができなかった。

【0013】正極活物質は、充電時に $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (ここで、MはNiまたはCo) の組成を有するが、xの値が正極活物質の構造的安定性に影響を与える。つまり、 $0 < x < 0.5$ の範囲ではサイクル安定性 (cyclic stability) がほとんど一定に安定して維持されるが、xが0.5以上である時には六方晶系 (hexagonal) 相から単斜晶系 (monoclinic) 相に相転移 (phase transition) が起こる。このような相転移は、異方性 (anisotropic) 体積変化を起こして正極活物質に微細クラック (micro-crack) を発生させる。これは、活物質構造に損傷を発生させて、電池の容量を急激に減少させ、寿命を縮める。つまり、異方性体積膨脹を最少化しなければ電池の容量や寿命を向上させることはできない。

【0014】正極活物質の構造的安定性を増加させる方法として、米国特許第5,705,291号には、リチエイテッド (lithiated) 挿入化合物の表面にボレート、アルミネート、シリケート、またはこれらの混合物を含む組成物でコーティングする方法が記載されているが、依然として構造的安定性が良くないという問題点が存在する。

【0015】前記ではリチウム二次電池の正極活物質及びその開発例について記述したが、最近は、電子機器の小型化及び軽量化の傾向と関連して、電池性能、電池の安全性及び信頼性が確保できる電池用活物質の開発に対する必要性は、他の電池でも同様に要請されているのが実情である。従って、高性能、安全性及び信頼性を有する電池を提供するための電気化学的特性及び熱的安定性に優れた電池用活物質の研究開発が加速化されている。

【0016】本発明は、上述した問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は、容量特性、寿命特性など電気化学的特性に優れた電池用活物質を提供することにある。

【0017】本発明の他の目的は、熱的安定性に優れた電池用活物質を提供することにある。

【0018】本発明の他の目的は、生産性に優れていて経済的な電池用活物質の製造方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は、化学式 MXO_k で表される化合物を含む表面処理層を活物質の表面に有する電池用活物質を提供する。ここで、前記化学式において、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、Xは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、kは2乃至4の範囲の数である。

【0020】本発明はまた、酸素と二重結合を形成することができる元素Xを含む化合物、及びアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素を含む化合物を水に添加してコーティング液を製造する段階、前記コーティング液に活物質を添加して、前記活物質をコーティングする段階、及び、コーティングされた活物質を熱処理して前記化学式 MXO_k の化合物を含む表面処理層を形成する段階、を含む電池用活物質の製造方法を提供する。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0022】本発明の電池用活物質は、 MXO_k の化学式で表される化合物を含む表面処理層を活物質の表面に有してなり、前記化学式において、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、Xは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、kは2乃至4の範囲の数である。

【0023】ここで、13族および14族という呼称はIUPAC（国際純正・応用化学連合）によるもので、各々周期律表でAlを含む元素族とSiを含む元素族と

を意味している。本発明の好ましい実施例で、元素MはNa、K、Mg、Ca、Sr、Ni、Co、Si、Ti、B、Al、Sn、Mn、Cr、Fe、V、Zr、またはこれらの組み合わせであり、元素XはP、S、W、またはこれらの組み合わせである。

【0024】本明細書で、前記X元素が“酸素と二重結合を形成する”というのは古典的な化学での結合を意味する。例えば、古典的な化学では、Xが4個の酸素と結合する場合、一つの二重結合と三つの単一結合が形成されると解釈するが、現代的な化学では電子の非局在化（delocalization）現象によってXが1.25個の酸素と結合すると解釈する。

【0025】本発明で、前記化学式 MXO_k の化合物のうちの元素Mの含有量は上記電池用活物質に対して0.1乃至15重量%、好ましくは0.1乃至6重量%である。また、前記化学式の化合物の内の酸素と二重結合を形成することが可能な元素Xの含有量は上記電池用活物質に対して0.1乃至15重量%、好ましくは0.1乃至6重量%である。上記電池用活物質の表面に存在する元素Mまたは元素Xの含有量が前記範囲を逸脱する場合には高率での電気化学的特性と熱的安定性が改善されない。

【0026】本発明で、表面処理層の厚さは0.01乃至2 μ mであるのが好ましく、0.01乃至1 μ mであるのがより好ましい。表面処理層の厚さが0.01 μ m未満である場合には表面処理効果が微々たるものであり、表面処理層の厚さが2 μ mを越える場合には容量が減少する短所がある。

【0027】本発明で、表面処理される活物質がリチウム挿入化合物である場合には、活物質の表面に化学式 MXO_k で表される化合物の他に、リチウム挿入化合物と上記 MXO_k とが結合して固溶体化合物が形成される。この場合、活物質の表面処理層は固溶体化合物と MXO_k とを含む。前記固溶体化合物は、Li、M'（M'はリチウム挿入化合物から由来したAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはこれらの組み合わせ）、M（Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせ）、X（酸素と二重結合を形成することが可能な元素）及びO（酸素）を含む。

【0028】このようなリチウム挿入化合物の表面に固溶体化合物及び MXO_k 化合物を含む表面処理層を形成する場合、前記元素MとXとは活物質の表面から中心部まで濃度勾配を有する。つまり、MとXとは活物質粒子の表面では高濃度で存在し、粒子の内部へ行くほどしだいにその濃度が低くなる傾向がある。

【0029】本発明の好ましい実施例によると、リチウム挿入化合物、及びAlとPとを含む固溶体化合物及び $AlPO_k$ （kは2乃至4）化合物を有する表面処理層

からなる電池用活物質が提供される。

【0030】本発明で、 MXO_x 化合物で表面処理される活物質としては、全ての電池用活物質を用いることができ、電池の正極活物質及び負極活物質全てを含む。電気化学的に可逆的な酸化／還元反応が可能な物質であれば特に制限されずに用いることが可能である。このような電気化学的に酸化／還元可能な物質としては、リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる化合物、金属、リチウム含有合金、硫黄系化合物、リチウム挿入化合物などがある。

【0031】リチウムイオンと可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる化合物としては、シリコン、チタニウムナイトレート、二酸化錫(SnO_2)などがある。前記金属としては、リチウム、錫、またはチタニウムなどがある。リチウム含有合金としては、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／錫合金、リチウム／マグネシウム合金などがある。硫黄系化合物は、リチウム－硫黄電池の正極活物質として、硫黄元素、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物及び炭素－硫黄ポリマー($(C_2S_x)_n$) ($x = 2.5 \sim 50$, $n \geq 2$)などがある。

【0032】前記リチウム挿入化合物は、炭素、リチウム挿入化合物(リチウム金属酸化物、リチウム含有カルコゲナイド化合物)などのようなリチウムイオンの挿入／脱離が可逆的に可能な物質で、リチエイト挿入化合物を意味する。

【0033】前記炭素としては、非晶質炭素、結晶質炭素、またはこれらの混合物を全て用いることができる。前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon、低温焼成炭素)またはハードカーボン(hard、高温焼成炭素)があり、結晶質炭素としては、板状、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛がある。

【0034】前記リチウム挿入化合物は、単斜晶系、六方晶系またはキュービック構造のうちのいずれかを基本構造として有する。

【0035】本発明に用いられるリチウム挿入化合物としては、既存の全てのリチウム化合物(リチウム金属酸化物及びリチウム含有カルコゲナイド化合物)を用いることができ、好ましい例としては次のような化合物がある。

【0036】

【化1】 $Li_xMn_{1-y}M'_yA_z$

$Li_xMn_{1-y}M'_yO_{2-z}B_z$

$Li_xMn_2O_{4-z}B_z$

$Li_xMn_{2-y}M'_yA_z$

$Li_xCo_{1-y}M'_yA_z$

$Li_xCo_{1-y}M'_yO_{2-z}B_z$

$Li_xNi_{1-y}M'_yA_z$

$Li_xNi_{1-y}M'_yO_{2-z}B_z$

$Li_xNi_{1-y}Co_yO_{2-z}B_z$

$Li_xNi_{1-y-z}Co_yM'_zA_n$

$Li_xNi_{1-y-z}Co_yM'_zO_{2-\alpha}B_n$

$Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM'_zA_n$

$Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM'_zO_{2-\alpha}B_n$

【0037】前記式で、 $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ であり、 M' はAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、BはF、S及びPからなる群より選択される少なくとも一つの元素である。

【0038】このようなリチウム挿入化合物の平均粒径は1乃至20 μm であるのが好ましく、3乃至15 μm であるのがより好ましい。

【0039】本発明では、活物質の表面に MXO_x の化学式で表される化合物を有する表面処理層が形成される。活物質がリチウム挿入化合物である場合には、 Li 、 M' (M' はリチウム挿入化合物から由来したAl、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、希土類元素、またはこれらの組み合わせ)、M(Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせ)、X(酸素と二重結合を形成することが可能な元素)及びOを含む固溶体化合物と MXO_x 化合物とを含む表面処理層が形成される。

【0040】一般に、活物質(電池用活物質)のタップ密度が高いほど電池の容量が増加する。従って、好ましい電池容量を得るためには活物質のタップ密度を増加させる必要がある。本発明の表面処理層が形成された活物質は、既存の表面処理されていない活物質に比べて高いタップ密度を示す。これは、本発明の活物質表面処理により活物質が更に緻密化(compaction)されることを示す。本発明の活物質のタップ密度は1乃至3 g/cm^3 に維持されて電池の容量を増加させる。本発明の好ましい実施例によると、活物質のタップ密度が約2 g/cm^3 以上を示す。

【0041】通常、電池用極板は、活物質に導電剤、バインダー及び溶媒を添加して製造された活物質スラリーを集電体にコーティングした後、圧延して製造される。本発明によって表面処理された活物質で極板を製造する場合、その極板は、既存の表面処理されていない活物質で製造された極板より単位体積当たりでより多くの活物質を含むようになる(活物質の密度が増大する)。また、既存の表面処理されていない活物質の場合には、圧延工程を経ると活物質がこわれてクラックが発生する。しかし、本発明による活物質は、このような圧延工程を経た後にもクラックが発生しない。本発明の活物質の表面処理工程は、緻密化に必要な活物質表面の潤滑効果(lubrication effect)を提供することができる。

【0042】電池の安全性に影響を及ぼす最も重要な因子は、充電状態の活物質の界面と電解液との反応性である。リチウム挿入化合物の一種である LiCoO_2 活物質を例に挙げて説明すると、 LiCoO_2 は $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有するが、充電時には $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の構造を有し、4.93V以上で充電する場合にはLiが完全に除去された六方晶系の CdI_2 構造を有する。リチウム金属酸化物の場合、Liの量が少ないほど熱的に不安定な状態になって更に強力な酸化剤となる。 LiCoO_2 活物質を含む電池を一定の電位で完全充電する場合に生成される $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (x は0.5以上)の構造を有する活物質は不安定であるため、電池内部の温度が高くなれば金属、つまりコバルトと結合している酸素が金属から遊離される。その結果、遊離した酸素が電池内部で電解液と反応して、電池が爆発する可能性が生じる。従って、酸素分解温度(発熱開始温度)とその時の発熱量は電池の安全性を示す重要な因子であると言える。従って、電池の安全性に影響を与える主要な因子である活物質の熱的安定性は、DSC(differential scanning calorimetry)測定によって示される発熱開始温度と発熱量とで評価できる。

【0043】本発明の MXO_x 化合物(例えば、 MPO_x 化合物)で表面処理された活物質は、従来の活物質とは異なって、 MXO_x 化合物が電解液との反応を抑制するのでDSC発熱ピークがほとんど現れない。従って、本発明の活物質は、既存の表面処理されていない活物質に比べて熱的安定性が非常に改善された。

【0044】本発明の MXO_x 化合物を含む表面処理層は、マンガン電池、アルカリ電池、水銀電池、酸化銀電池などのような1次電池用活物質、鉛蓄電池、Ni-MH(ニッケル金属ハイドライド)電池、密閉形ニッケル-カドミウム電池、リチウム金属電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、リチウム-硫黄電池などのような2次電池用活物質の両方に適用することができる。また、前記電池の正極及び負極のうちの少なくとも一つに適用することができる。前記電池の構造はこの分野でよく知られているものであり、例えば、リチウムイオン電池の構造は米国特許第5,753,387号に示されている。つまり、前記表面処理層を有する活物質は、前記で言及された電池の正極及び負極のうちのいずれか一つまたは両方に用いられる。

【0045】次に、前記 MXO_x 化合物の表面処理層を有する活物質の製造過程を説明する。

【0046】まず、コーティング液でX(酸素と二重結合を形成することができる元素)を含む化合物をM(アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせ)を含む化合物と水で反応させてコーティング液を製造する。本明細書における“コーティング液”は、均質な懸濁液(suspension)または溶液状態の両方を含む。

本発明で、コーティング液は水を溶媒として用いるので、有機溶媒でコーティング液を製造する工程に比べて活物質の原価節減の効果をもたらすことができる。

【0047】前記酸素と二重結合を形成することができる元素Xを含む化合物の形態は、水に溶解されれば良く、特に制限はない。例えば、酸素と二重結合を形成することができる元素XがPである場合、酸素と二重結合を形成することができる元素を含む化合物としてはリン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、 P_2O_5 、 H_3PO_4 、 Li_3PO_4 などがある。コーティング液中のXを含む化合物の含有量は0.01乃至30重量%であるのが好ましく、0.1乃至20重量%であるのがより好ましい。

【0048】コーティング液に用いられる元素Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせである。このようなコーティング元素のうち、Al、Ni、Co、Zr、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、またはこれらの組み合わせが本発明に好ましく用いられる。これらコーティング元素を含む化合物の形態も、水に溶解されるものであれば特に制限はない。好ましい例としては、硝酸塩、酢酸塩などがある。このようなアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、希土類元素、またはこれらの組み合わせを含む化合物は、コーティング液に0.01乃至30重量%であるのが好ましく、0.1乃至20重量%であるのがより好ましい。

【0049】前記のように製造されたコーティング液で活物質をコーティングする。コーティング工程は、所定量のコーティング液に所定量の活物質粉末を単純に添加した後、混合する浸漬法によって行われる。その他、この分野に通常知られているコーティング方法などによっても行われるのは当然のことである。

【0050】このようにコーティングされた活物質を熱処理して、表面に表面処理層を有する活物質を製造する。前記熱処理温度は約100乃至700℃、好ましくは100乃至500℃であり、熱処理時間は1乃至20時間であるのが好ましい。前記熱処理温度や前記熱処理時間を逸脱する範囲で熱処理すれば、例えば AlPO_4 などの MXO_x 化合物が内部に拡散して容量が減少するという問題点が生じる。前記熱処理工程前に、コーティングされた粉末を乾燥する工程を追加的に実施することもできる。本発明では、既存の工程に比べて低温で短時間熱処理するので、大量生産時にコスト節減の効果がある。

【0051】従来は高温焼成工程によって粒子間の凝集現象が発生するため分級工程を必ず実施しなければならなかった。しかし、本発明の工程では、焼成温度が低くて活物質間の凝集がほとんど起こらないので、分級工程を実施する必要がない。

【0052】このような熱処理工程を通じて活物質表面に MXO_k 化合物を含む表面処理層が形成される。また、コーティングされる活物質がリチウム挿入化合物である場合には、表面処理層にリチウム挿入化合物と MXO_k 化合物とが結合して形成された固溶体化合物が MXO_k 化合物と共に存在する。

【0053】本発明の正極活物質を含む電池の製造工程は、リチウム金属酸化物の酸素と二重結合を形成することができる元素を含む化合物、及びアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属、及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素を含む化合物を水に添加してコーティング液を製造する段階、前記コーティング液に活物質を添加して活物質をコーティングする段階、前記コーティングされた活物質を熱処理して、化学式 MXO_k で表される化合物を含む表面処理層を形成する段階、前記表面処理層を有する活物質を集電体にコーティングして電池用電極を製造する段階、及び前記電極を含む電池を組立てる段階、を含み、前記化学式で、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、遷移金属及び希土類元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素であり、Xは酸素と二重結合を形成することができる元素であり、kは2乃至4の範囲である。

【0054】本発明では、前記のような製造工程によって製造された電池も提供する。

【0055】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0056】(実施例1) 1gの $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と1.5gのAlナイトレート $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ とを100mlの水に添加してコーティング液を製造した。この時、非晶質 AlPO_4 相がコロイド形態で析出された。このコーティング液10mlに平均粒径が $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を20g添加して混合した後、 130°C で30分間乾燥した。乾燥した粉末を 400°C で5時間熱処理して表面にAlとPを含む固溶体化合物及び AlPO_4 化合物を含む表面処理層が形成された正極活物質を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して1重量%であった。製造された正極活物質、スーパーP(導電剤)及びポリフッ化ビニリデン(バインダー)を94:3:3の重量比で混合して正極活物質を含むスラリーを製造した。製造された正極活物質を含むスラリーを約 $300\mu\text{m}$ の厚さでAlホイル上にコーティングした後、 130°C で20分間乾燥し、1トンの圧力で圧延してコイン電池用正極極板を製造した。この極板とリチウム金属を対極として用いてコインタイプの半電池を製造した。この時、電解質としてはエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを1:1の体積比で混合した溶媒に1Mの LiPF_6

が溶解されたものを用いた。

【0057】(実施例2) 実施例1のコーティング液15mlに平均粒径が $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を20g添加してコーティングしたことを除いては、実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して1.5重量%であった。

【0058】(実施例3) 実施例1のコーティング液20mlに平均粒径が $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を20g添加してコーティングしたことを除いては、実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して2重量%であった。

【0059】(実施例4) 実施例1のコーティング液10mlに平均粒径が $5\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を20g添加してコーティングしたことを除いては、実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して1重量%であった。

【0060】(実施例5) 熱処理工程を10時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0061】(実施例6) 熱処理工程を 500°C で5時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0062】(実施例7) 熱処理工程を 500°C で10時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0063】(実施例8) 実施例1のコーティング液20mlに平均粒径が $5\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を20g添加してコーティングし、熱処理工程を 400°C で10時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して2重量%であった。

【0064】(実施例9) 実施例1のコーティング液15mlに平均粒径が $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を20g添加してコーティングし、熱処理工程を 400°C で10時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して1.5重量%であった。

【0065】(実施例10) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が $13\mu\text{m}$ である LiMn_2O_4 を用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0066】(実施例11) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が $13\mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ を用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0067】(実施例12) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が $10\mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を用

い、熱処理工程を400℃で10時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0068】(実施例13) 実施例1のコーティング液20mlに LiCoO_2 の代わりに平均粒径が $10\mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を20g添加してコーティングした後、熱処理工程を400℃で10時間実施したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0069】(実施例14) LiCoO_2 の代わりに平均粒径が $13\mu\text{m}$ である $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ を用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0070】(実施例15) 実施例1で製造された正極活物質、スーパーP(導電剤)及びポリフッ化ビニリデン(バインダー)を96:2:2の重量比で混合して正極活物質スラリーを製造した後、実施例1と同様な方法で正極極板を製造した。負極活物質として人造黒鉛、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデンを90:10の重量比で混合して負極活物質スラリーを製造し、Cuホイルにキャストリングして負極極板を製造した。前記正極極板と負極極板とを用いて930mAh角形リチウムイオン電池を製造した。この時、電解質としてはエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを1:1の体積比で混合した溶媒に1Mの LiPF_6 が溶解されたものを用いた。

【0071】(実施例16) 実施例1のコーティング液20mlに天然黒鉛を20g添加したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して2重量%であった。

【0072】(実施例17) 実施例1のコーティング液20mlに活物質 SnO_2 を20g添加したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して2重量%であった。

【0073】(実施例18) 実施例1のコーティング液20mlに活物質シリコン(Si)を20g添加したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。この時、AlとPとの総量は活物質に対して2重量%であった。

【0074】(比較例1) 正極活物質として平均粒径が $10\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を用いて前記実施例1と同様な方法でコインタイプ半電池を製造した。

【0075】(比較例2) 正極活物質として平均粒径が $5\mu\text{m}$ である LiCoO_2 を用いて前記実施例1と同様な方法でコインタイプ半電池を製造した。

【0076】(比較例3) Alナイトレート($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)が添加されていないものをコーティ

ング液として用い、表面に P_2O_5 がコーティングされた活物質を製造したことを除いては、前記実施例1と同様な方法でコインタイプの半電池を製造した。

【0077】(比較例4) 正極活物質として平均粒径が $13\mu\text{m}$ である LiMn_2O_4 を用いて前記実施例1と同様な方法でコインタイプ半電池を製造した。

【0078】(比較例5) 正極活物質として平均粒径が $10\mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を用いて前記実施例1と同様な方法でコインタイプ半電池を製造した。

【0079】(比較例6) 正極活物質として平均粒径が $13\mu\text{m}$ である $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ を用いて前記実施例1と同様な方法でコインタイプ半電池を製造した。

【0080】(比較例7) 正極活物質として平均粒径が $13\mu\text{m}$ である $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ を用いて前記実施例1と同様な方法でコインタイプ半電池を製造した。

【0081】電気化学的特性の評価

実施例1のコインタイプ半電池に対して4.3V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C及び1Cで充放電を実施した後、その結果を図1に示した。比較のために、比較例1の電池に対する率別特性も共に示した。図1のように、比較例1の電池は高率(1C)で初期容量が低率(0.2C及び0.5C)に比べて急激に減少するが、実施例1の電池は高率でも初期容量が 152mAh/g 程度で低率と同程度の容量特性を示した。

【0082】実施例1及び比較例1の電池に対して4.3V~2.75Vの電圧範囲で1Cで充放電を実施し、サイクルによる容量を測定して図2に示した。実施例1は30回の充放電サイクルでも初期容量の99%以上を維持することが確認できた。しかし、比較例1の電池は30回の充電サイクルで容量が急激に減少することが分かる。また、実施例1の電池の平均放電電圧帯はサイクルが進行するのに伴ってもほとんど変わらないが、比較例1の電池はサイクルが進行するのに伴って平均放電電圧帯が低下した。

【0083】実施例5の電池に対して4.3V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C、及び1Cで充放電を実施して、その結果を図3(a)に示した。図3

(a)の結果は、充放電特性の再現性を確認するために、実施例5の正極活物質粉末を大量(1.5kg batch size)に合成し、約30個の電池を製造して充放電特性を評価し、これらの平均値を示したものである。図3

(b)は図3(a)を拡大した図面である。図3(a)において、1Cで初期容量が $150\sim 152\text{mAh/g}$ であり、平均電圧帯も約3.91Vで、低率(0.2C)と類似した結果を示した。一つ特異なことは、1Cでサイクルが進行するのに伴って放電曲線が0.2Cでの放電曲線にじだいに近接していくという事実であった。つまり、一般にサイクルが進行するのに伴って示さ

れる内部抵抗 (Internal Resistance) の低下による放電容量の減少がほとんどないということである。

【0084】実施例2の電池に対して4.3V～2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C、及び1Cで40回の充放電を実施して、その結果を図4に示した。図4でもサイクルが進行するのに伴って1Cでの平均電圧帯が0.2Cでの平均電圧帯に近接していくことが分かる。実施例12の電池に対して0.2C、0.5C、及び1Cで30回の充放電を実施して、その結果を図5に*

C-rateによる放電容量(単位:mAh/g)

C-rate	比較例1	実施例1	実施例2	実施例5	実施例12
0.2C	154	159	159	161	170
0.5C	151	156	156	159	161
1C	143	152	152	152	146

【0087】焼成温度と焼成時間とによる電気化学的特性を評価するために、実施例5乃至7の半電池に対して4.3V～2.75Vの電圧範囲で1Cで充放電を実施して、その結果を図6に示した。本発明の熱処理温度と熱処理時間との範囲内で熱処理された正極活物質粉末を用いた電池は全て既存の LiCoO_2 (比較例1) より高率での容量特性が優れていると現れた。

【0088】実施例1及び比較例1の電池に対して4.3V～2.75Vの電圧範囲の代わりに4.6V～2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C及び1Cで充放電を実施して、その結果を図7に示した。図7に示したように、比較例1は放電速度が増加するほど放電曲線が急激に低下するだけでなく、電池の界面極性が高くなることが分かる。また、1Cでの容量も30サイクル後には初期容量に対して70%以下に減少した。これに比べて、実施例1の電池は過充電状態でもC-rate特

性、放電電位及び寿命特性において比較例1よりはるかに改善された。

【0089】実施例1及び比較例1の電池に対して過充電電圧を4.95Vに上昇させて0.2C、0.5C及び1Cで充放電を実施した後、放電特性を評価して、その結果を図8に示した。比較例1の電池は4.95Vで充電する場合、放電されなかったため評価が不可能であった。しかし、実施例1の電池は4.6V過充電の場合と同様に優れた放電特性を示した。

【0090】前記で説明したような本発明による正極活物質を含む電池が電気化学的特性に優れているのは、リチウム挿入化合物の表面に形成されたAlとPを含む固溶体化合物及び AlPO_k (kは2乃至4)化合物がリチウムイオンの電導度を向上させ、高率での界面極性を低下させるためである。

※

* 示した。図5から、充放電サイクルが進行するのに伴って平均電圧帯がしだいに上昇することが確認できる。このような事実は、本発明の表面処理が LiCoO_2 だけでなく $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の場合にも電池性能を向上させることができるという事実を示すものである。

【0085】図1、図3(a)、図4及び図5に示された放電容量を整理すると次の通りである。

【0086】

【表1】

※ 【0091】本発明の表面処理層が電池の性能に与える効果を確認するために、表面にAlとPを含む固溶体化合物及び AlPO_k (kは2乃至4)化合物を含む表面処理層が形成された活物質で製造された実施例1の電池と、 P_2O_5 層が形成された活物質を含む比較例3の電池とに対して1Cでの寿命特性を評価し、図9に示した。寿命特性はC-rateを0.2Cから0.5C、1Cに変化させながら測定した。図9のように、比較例3の電池は寿命特性がサイクルが進行するのに伴って急激に低下するが、実施例1の電池はサイクルが進行しても初期容量が維持された。

【0092】実施例15で製造された実施例1の活物質を含む930mAh角形リチウムイオン電池に対する4.2V乃至2.75Vの電圧範囲で0.5C、1C及び2Cの放電速度での放電電圧カーブを図10に示した。図10のように、2Cでの放電容量が0.5Cでの放電容量に対して95%以上に維持された。従って、本発明によって製造された活物質を含むリチウムイオン電池も半電池と同様に電池性能が優れていることが分かる。

【0093】本発明による活物質(電池用活物質)のタップ密度と容量との関係を調べるために、実施例1及び比較例1で製造した正極極板を $4 \times 4 \text{ cm}^2$ の大きさに切断した後、活物質の量を測定した。その結果、実施例1の場合は150mgであり、比較例1の場合は120mgであった。極板密度、タップ密度及び容量を測定して、下記の表2に示した。下記の表2のように、比較例1より実施例1の方が極板密度とタップ密度とが大きく、これにより容量も増加することが分かる。

【0094】

【表2】

	極板密度 (g/cm ²)	タップ密度 (g/cm ²)	0.2C 容量 (mAh/g)	0.5C 容量 (mAh/g)	セル容量 (mAh)
実施例1	3.79	2.5	160	150	24
比較例1	3.42	2.1	160	143	19.2

【0095】以下、このような表面処理層の構造と成分 50 について説明する。

【0096】表面処理層の構造及び成分の分析

本発明の実施例1の活物質は、リチウム化合物の表面にAlとPを含む固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物を含む表面処理層を有する。このような表面処理層の構造を確認するために、STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) を利用して、活物質を切断した後、表面から元素分析 (elemental mapping) を実施した。その結果を図11(a)から図11(c)、及び図12(d)から図12(e)に示した。図11(a)はブライトフィールド (bright field) での活物質STEM写真であり、図11(b)および図11(c)、並びに図12(d)および図12(e)は順にCo、Al、P及びOの分布を示したSTEM写真である。図11(b)および図11(c)、並びに図12(d)および図12(e)のように、Co、Al、P及びOが表面から内部側に均等に分布することが分かる。これは表面に固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物が形成されたことを示す直接的な証拠となる。

【0097】実施例1の活物質の表面に形成された表面処理層の成分を分析するために、オージェ分光分析機を利用してAl、O、Co、及びPの分析を実施した。表面から内部に約380Åまで成分分析した結果を図13に示した。図13に示すように、表面から約230Å程度の深さまでAlとPを含む固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物が形成され、その内側には CoO_2 ($Li_{1-x}CoO_2$ で、xの値が0.5以上)が存在することが分かる。

【0098】粒子全体の元素分布を調べるために、実施例1の活物質粉末粒子の断面をスキャン (line scanning) してCo、Al及びPのEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 分析を実施した。この結果を図14(a)と図14(b)に示した。図14(b)に記載するように、表面から1μmまでの部分でだけAlとPとが確認された。これから、本発明の表面処理層を形成するAlとPを含む固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物が活物質のバルク (bulk) 内に拡散しなかったことが確認できる。

【0099】本発明の実施例1の活物質の表面処理層を形成するAlとPを含む固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物のX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) による分析の結果を図15に示した。図15を見ると、PとOとのピーク位置が P_2O_5 の位置とほとんど一致することが確認できる。このような結果は、固溶体化合物及び $AlPO_k$ 化合物中にPとOとの二重結合が存在することを示すものである。しかし、本発明の固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物は P_2O_5 化合物とは異なる電気化学的特性を有する。例えば、表面に P_2O_5 がコーティングされた活物質を含む比較例3の電池はサイクルが進

行するのに伴って高率 (1C) での容量が急激に減少するが、本発明の固溶体化合物及び $AlPO_k$ (kは2乃至4)化合物が表面に形成された活物質を含む実施例1の電池は高率でも低率の場合と同じサイクル容量特性と平均電圧帯を示す (図9)。これは、実施例1の固溶体化合物及び $AlPO_k$ 化合物や P_2O_5 化合物の両方が活物質表面に二重結合を導入するが、リチウムイオンの移動度に与える影響が異なるためである。つまり、本発明の二重結合を有する固溶体化合物及び $AlPO_k$ 化合物はリチウムイオンの移動度を高くして、高率での容量特性を優れた状態に維持する役割を果たす。

【0100】本発明の表面処理層に存在する $AlPO_k$ 化合物のリチウムイオンの移動度に与える影響を調べるために、サイクリックボルタモグラム (cyclic voltammogram) で酸化還元ピークを確認した。比較例1及び実施例5の電池に対してリチウム金属を基準電極 (reference electrode) として3V乃至4.4Vの電圧範囲で0.02mV/secの速度でスキャンして測定したサイクリックボルタモグラムを各々図16(a)及び図16(b)に示した。サイクリックボルタモグラムの酸化還元ピークの幅も比較例1に比べてはるかに減少した。これは、電池反応速度が向上し、リチウムイオンの移動度が表面処理層によって向上したことを意味する。

【0101】本発明の固溶体化合物及び $AlPO_k$ 化合物が表面に形成された正極活物質においてリチウムイオンの移動度が優れているという事実を、リチウムイオンの拡散係数 (diffusion coefficient) を測定して確認した。この結果を図17に示した。図17から、本発明による実施例5のリチウムイオンの拡散係数が比較例1より5倍程度高いことが分かる。

【0102】また、図16(a)のサイクリックボルタモグラムから、比較例1は約4.1~4.25V付近で六方晶系構造から単斜晶系構造に相転移し、再び六方晶系構造へ相転移が起こることが分かる。これに比べて、実施例5のサイクリックボルタモグラム (図16(b)) はこのような相転移と推測されるピークが完全に無くなった。

【0103】本発明の正極活物質がサイクリックボルタモグラムで相転移によるものと推測されるピークを見せないのは、充電時の体積膨脹に最も大きな影響を及ぼすc軸の変化が非常に少ないためである。実施例5及び比較例1の電池に対して4.6V~4.25Vの電圧範囲で充放電を実施して、この時の格子定数 (a軸及びc軸) の変化を測定した。この結果を図18(a)及び図18(b)に示した。比較例1の活物質は充放電時に4.1~4.25Vで六方晶系 (H) → 単斜晶系 (M) → 六方晶系 (H) の構造変化が起こる。特に、c軸での格子定数の変化がa軸での変化よりも非常に顕著に現れた。このような異方性収縮と膨脹が弾性限界の0.2%を超える場合には、粒子に微細クラックが発生して構造

的破壊をもたらし、容量が減少する結果を招く。図18(a)に示すように、比較例1はc軸で約1%以上の収縮と膨脹をして粒子に微細クラックが発生し、これによって容量が急激に減少することが分かる(図1及び図7参照)。これに比べて、実施例5の電池はc軸での格子定数の変化が顕著に減少し(図18(a))、これによって容量も優れた状態に維持された(図1、図7、及び図8参照)。

【0104】熱的安定性の評価

本発明の実施例5及び比較例1の正極活物質の熱的安定性を測定するために、次のようにDSC分析を行った。実施例5及び比較例1のコイン電池を4.3Vの終止電圧で充電した。分離された極板からAlホイル上に塗布されていた活物質だけを約10mg程度採取してアルミニウムサンプル缶に完全に密封した後、910 DSC(TA Instrument社製品)を利用してDSC分析を行った。DSC分析は空気雰囲気下で100~300℃の温度範囲で3℃/minの昇温速度でスキニングして実施した。その結果を図19に示した。

【0105】図19で、比較例1(表面処理されていないLiCoO₂)は約180~220℃の範囲で大きな発熱ピークを示した。これは充電されたLi_{1-x}CoO₂のCo-O結合が弱くなってO₂が発生し、発生されたO₂が電解液と反応して大きな発熱を起こすことに起因するものである。このような現象は、電池の安全性を低下させる要因となる。しかし、実施例5の場合には発熱ピークが完全に無くなる事が分かる。これは、実施例5の発熱量がはるかに減少することを示し、これにより実施例5の熱的安定性が比較例1より非常に優れているということが分かる。

【0106】焼成温度と焼成時間とによる熱的安定性を評価するために、実施例6及び7の電池に対しても4.3Vでの充電時のDSCを測定して、その結果を図20に示した。極板分解時、開放回路電圧(OCV)は4.295V以上に維持された。図20のように、実施例6及び7も実施例5と同様に優れた熱的安定性を示した。

【0107】実施例1及び8の電池を4.6Vで過充電した後、熱的安定性を前記4.3Vでの充電時と同様な方法で評価し、各々図21及び図22に示した。図21及び図22のように、4.3Vでの充電時と同様に4.6Vで過充電する場合にもほとんど直線に近い発熱ピークを示した。このような結果から、本発明の正極活物質の熱的安定性が非常に優れていることが確認できた。

【0108】LiCoO₂は4.93V以上で過充電すればLiが存在しないCdI₂タイプの六方晶系構造となる。この構造は最も不安定な状態で高温で電解液と反応して酸素が多量に発生する。実施例8の電池を5Vで過充電した後、4.3Vでの充電時と同様な方法でDSC測定して、その結果を図23に示した。実施例1及び実施例9の電池に対してもDSC測定して、その結果を

図24に示した。図23及び図24に示すように、表面処理されていないLiCoO₂を用いた比較例1及び2の電池は5Vで過充電する場合、活物質の発熱開始温度(Ts)が非常に低くなり、発熱ピークも多重に分かれており、発熱量も非常に大きいことが分かった。しかし、本発明によって表面に固溶体化合物及びAlPO₄(kは2乃至4)化合物が形成された正極活物質を含む実施例1、8及び9の電池を5Vで過充電した後に得られた活物質は、4.3Vや4.6Vの場合とは異なり、発熱ピークを示してはいるが、その発熱開始温度が約235℃以上で既存の表面処理されていないLiCoO₂の発熱開始温度より約40℃以上も上昇した。図24に示したように、本発明によって表面処理されたLiCoO₂(実施例1及び9)は表面処理されていないLiCoO₂(比較例1及び比較例2)より優れた熱的安定性を示した。また、既存のリチウム二次電池の正極活物質として用いられているリチウム金属酸化物のうちで優れた熱的安定性を有するLiMn₂O₄(比較例4)よりも優れていることが確認できる。

【0109】実施例10の正極活物質及び比較例4の正極活物質(表面処理されていないLiMn₂O₄)に対して熱的安定性を評価するために、LiCoO₂と同様な方法でDSC測定して、その結果を図25に示した。表面処理されていないLiMn₂O₄は正極活物質のうちで最も熱的安定性に優れたものであると知られているが、本発明によってAlPO₄表面処理層が形成された活物質の発熱量がはるかに低いことから、表面処理によって熱的安定性が非常に改善されることが分かる。

【0110】実施例12及び13の正極活物質及び比較例5の正極活物質(表面処理されていないLiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂)に対して熱的安定性を評価して、その結果を図26に示した。実施例12、実施例13及び比較例5の電池を4.6Vで過充電した後、極板を分離してAlホイル上に塗布されていた活物質だけを約10mg程度採取してアルミニウムサンプル缶に完全に密封した後、910 DSC(TA Instrument社製品)を利用してDSC分析を実施した。DSC分析は空気雰囲気下で100~300℃の温度範囲で3℃/minの昇温速度でスキニングして実施した。図26に示すように、表面処理された実施例12及び13のLiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂活物質の発熱量は表面処理されていない比較例5の活物質の発熱量より約1/30に減少した。従って、ニッケルマンガン系活物質の場合もコバルト系及びマンガン系活物質と同様に熱的安定性がはるかに向上することが分かる。

【0111】比較例1(従来の表面処理されていないLiCoO₂)、比較例4(従来の表面処理されていないLiMn₂O₄)、実施例1、8、及び9で製造した正極活物質を含む930mAh角形リチウムイオン電池20個に対して燃焼、熱露出及び過充電実験を行った。ここ

で、角形リチウムイオン電池は実施例15と同様な方法で製造した。燃焼実験はバーナーで電池を加熱して電池の破裂率を計算し、熱露出実験は150℃で電池を熱露出させる場合に電池が破裂する時間を測定し、過充電実験*

* 実験は電池を1Cで過充電する場合の漏液率を調査した。その結果を下記の表3に記載した。

【0112】

【表3】

評価項目	比較例1	比較例4	実施例1	実施例8	実施例9
燃焼実験 (燃焼時の破裂率)	100%	50%	0%	0%	0%
熱露出実験 (熱露出時の電池の 平均破裂時間)	5分	20分	90分	95分	95分
過充電実験 (1C過充電漏液率)	90%	30%	0%	0%	0%

【0113】前記実施例1、8、9及び比較例1、4の正極活物質を含む930mAh角形リチウムイオン電池に対する安全性評価項目の中で互いに異なるC-rate、1C、2C及び3Cでの過充電実験の結果は下記の※

※表4に記載された通りである。下記の結果は5個の電池に対して実験したものである。

【0114】

【表4】

	比較例1	比較例4	実施例1	実施例8	実施例9
1C	5L0	5L0	5L0	5L0	5L0
2C	5L5	5L5	3L0, 2L4	3L0, 2L4	3L0, 2L4
3C	5L5	5L5	4L3, 1L4	4L3, 1L4	4L3, 1L4

注) 1. Lの前にある数字はテストセルの数を意味する。

2. 安全性評価基準は次の通りである、

(L0:良好、L1:漏液、L2:閃光、L2:火炎、L3:煙、L4:発火、L5:破裂)

【0115】実施例15の角形リチウムイオン電池に対して充電電圧を12Vまで上昇する場合の電池の温度を測定して、図27に示した。一般に、電池は高電圧過充電時に充電電圧を0Vに下げると電池が破裂して温度が急激に上昇する。しかし、本発明による実施例15の電池は、図27のように、充電電圧が12Vから0Vに下がっても電池の温度が上昇しないことが分かる。これにより、本発明の表面処理された活物質で製造された電池は安全性に優れていることが確認できる。

【0116】

【発明の効果】本発明の表面にMXO_k (kは2乃至4)化合物が形成された活物質は、構造的安定性に優れており、高率でも低率の場合と同じ平均電圧帯を示し、優れた寿命特性と容量特性を示す。また、熱的安定性に優れていて燃焼、熱露出及び過充電時にも電池の安全性を改善することができる。本発明の正極活物質の製造工程は、水系コーティング液を用いるので原価節減の効果があり、既存の有機溶媒を用いる工程に比べて低温で短時間熱処理するので大量生産時の生産性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1及び比較例1による半電池のC-rateによる容量特性を示したグラフである

【図2】本発明の実施例1及び比較例1による半電池の1Cでのサイクルによる容量特性を示したグラフである

【図3】(a)は本発明の実施例5による半電池に対して4.3V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5

C及び1Cで充放電を実施した結果を示した図面であり、(b)は(a)を拡大した図面である

【図4】本発明の実施例2による半電池に対して4.3V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C、及び1Cで充放電を実施した結果を示した図面である

【図5】本発明の実施例12による半電池に対して4.3V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C、及び1Cで充放電を実施した結果を示した図面である

【図6】本発明の実施例5乃至7及び比較例1による半電池の1Cでの放電容量を示した図面である

【図7】本発明の実施例1及び比較例1による半電池に対して4.6V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C及び1Cで充放電を実施した結果を示した図面である

【図8】本発明の実施例1による半電池に対して4.95V~2.75Vの電圧範囲で0.2C、0.5C及び1Cで充放電を実施した結果を示した図面である

【図9】本発明の実施例1及び比較例3による半電池のC-rateによる寿命特性を示したグラフである

【図10】本発明の実施例15のリチウムイオン電池に対して4.2V~2.75Vの電圧範囲で0.5C、1C及び2Cで充放電を実施した結果を示した図面である

【図11】(a)から(c)は、本発明の実施例1によって製造された活物質のSTEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) による元素分析の結果を示した図面である

【図12】(d)および(e)は、本発明の実施例1に

よって製造された活物質のSTEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) による元素分析の結果を示した図面である

【図13】本発明の実施例1によって製造された活物質の表面処理層の成分をオージェ分光分析機 (Auger Spectroscopy) によって分析した結果を示した図面である

【図14】(a) および (b) は、本発明の実施例1によって製造された活物質の断面をスキャン (line scanning) してEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 分析した結果を示した図面である

【図15】本発明の実施例1による活物質の表面処理層の光電子分光 (XPS) 分析の結果を示した図面である

【図16】(a) および (b) は、本発明の実施例5及び比較例1による活物質に対するサイクリックボルタモグラムを示した図面である

【図17】本発明の実施例5及び比較例1による活物質のリチウムイオン拡散図を示した図面である

【図18】(a) および (b) は、本発明の実施例5及び比較例1による半電池に対して4.6V~4.25Vの電圧範囲で充放電を実施した時の格子定数の変化を示した図面である

【図19】本発明の実施例5及び比較例1による半電池を4.3Vで充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

*

* 【図20】本発明の実施例5乃至7及び比較例1による半電池を4.3Vで充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

【図21】本発明の実施例1及び比較例1による半電池を4.6Vで過充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

【図22】本発明の実施例8及び比較例2による半電池を4.6Vで過充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

10 【図23】本発明の実施例8、比較例2及び比較例4による半電池を5Vで過充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

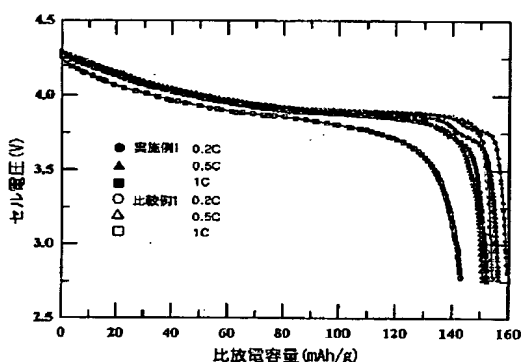
【図24】本発明の実施例1、実施例9、比較例1及び比較例4による半電池を5Vで過充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

【図25】本発明の実施例10及び比較例4による半電池を5Vで過充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

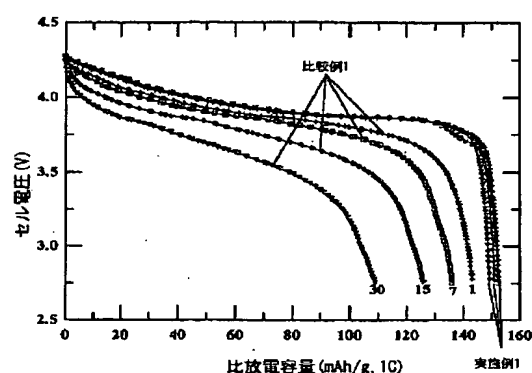
【図26】本発明の実施例12、実施例13及び比較例5による半電池を4.6Vで過充電した後、得られた活物質のDSC測定の結果を示した図面である

【図27】本発明の実施例15によるリチウムイオン電池を1Cで過充電する場合の電池の充電電圧及び温度を示した図面である

【図1】



【図2】



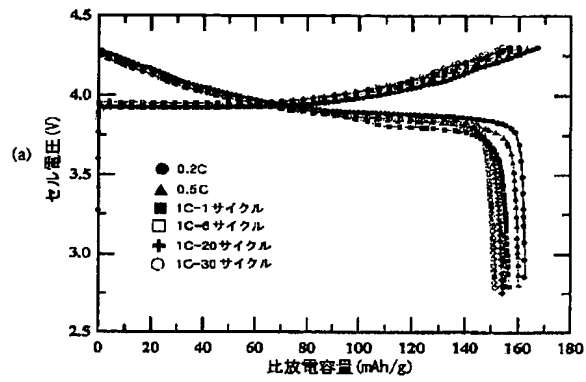
【図13】

深さ (Å)	O	Al	P	Co (at.%)
0	74.57	5.91	4.75	14.77
24.2	74.69	4.6	4.61	16.1
37.8	74.05	3.8	3.23	18.92
75.2	74.69	2.35	3	24.96
112.8	74.59	1.01	1.05	28.35
150.4	74.85	0.95	0.65	29.55
188	72.35	0.32	0.23	27.1
225.6	72.89	0.03	0.05	27.03
263.2	65.59	0.01	0	33.76
300.8	65.71	0.01	0	34.49
338.4	65.23	0.01	0	35.35
376	65.16	0.01	0	35.5

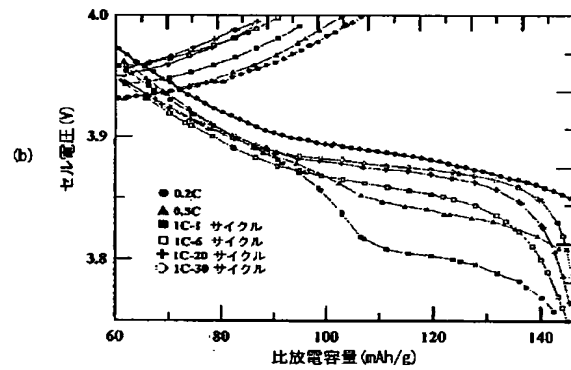
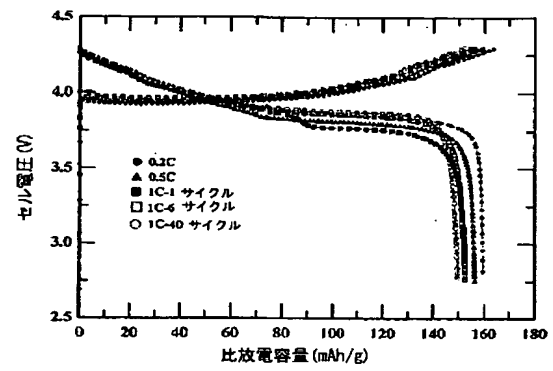
→ 表面処理層の
面溶体化合物

→ CoO₂

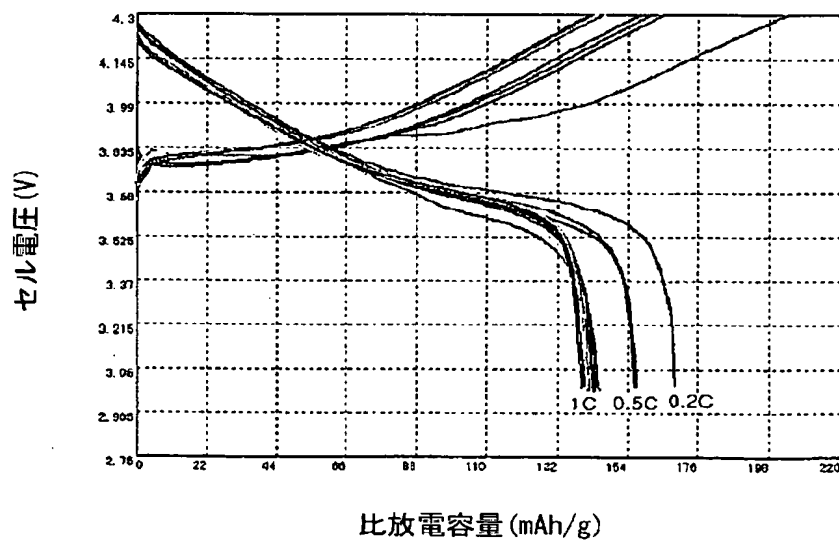
【図3】



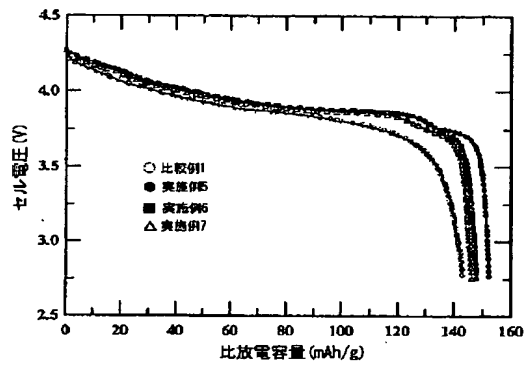
【図4】



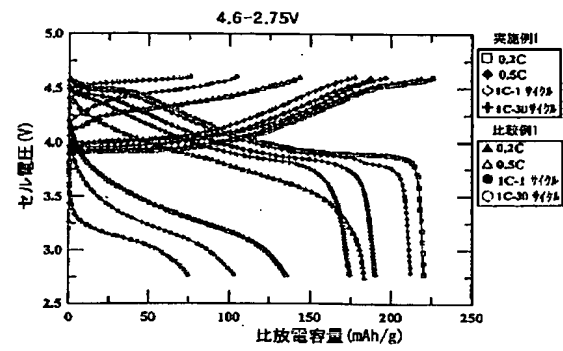
【図5】



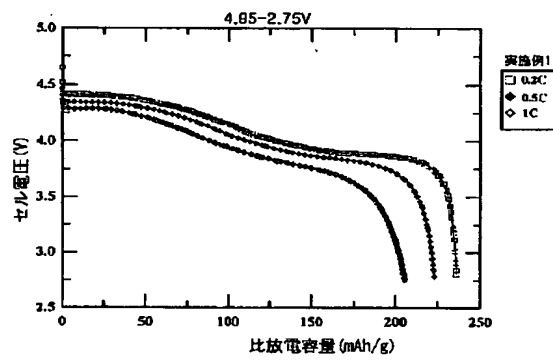
【図6】



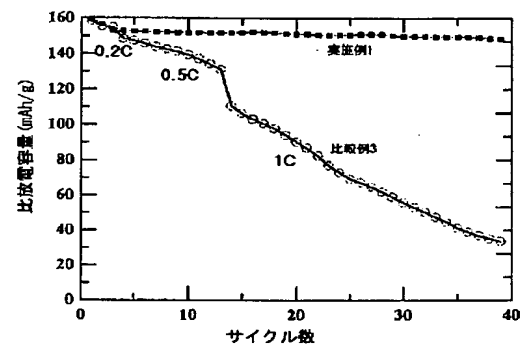
【図7】



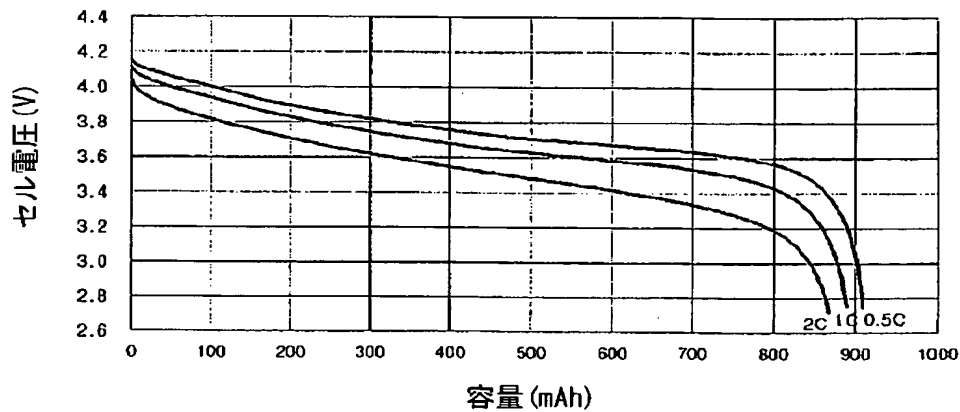
【図8】



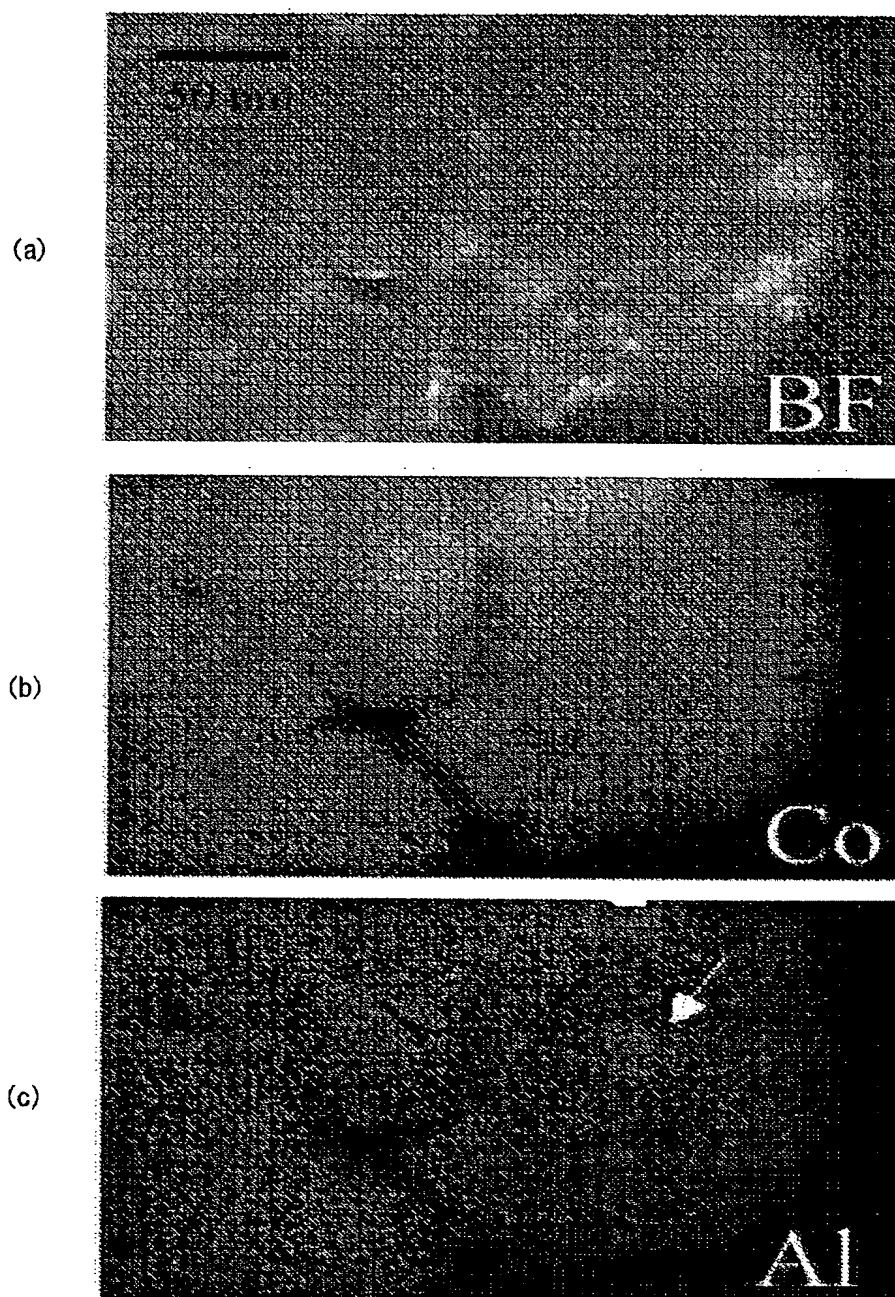
【図9】



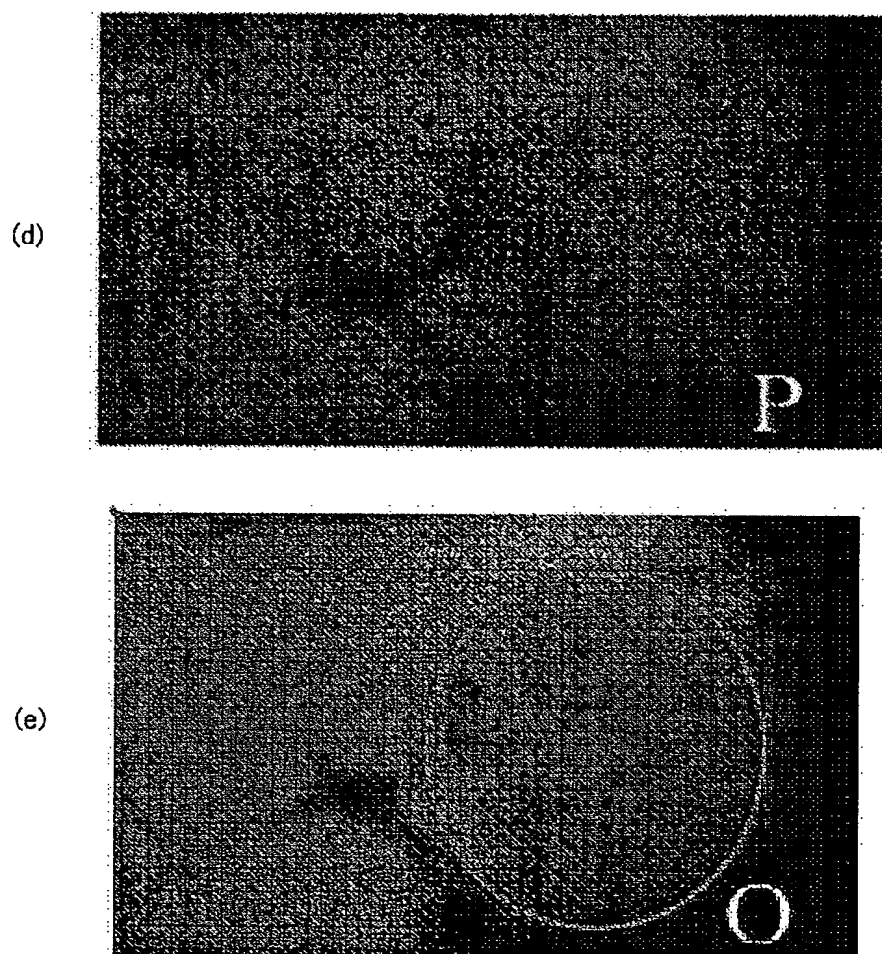
【図10】



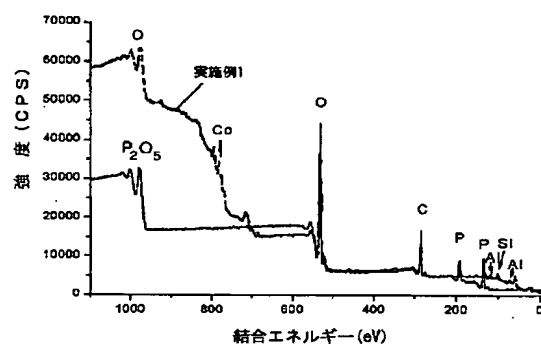
【図11】



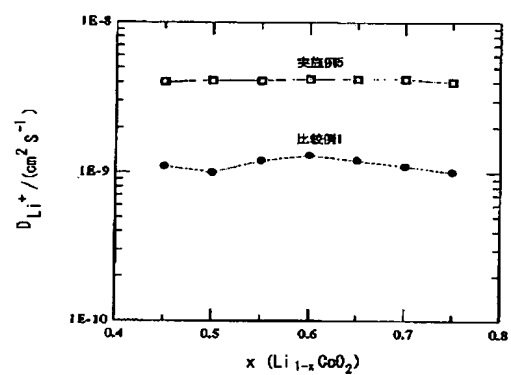
【図12】



【図15】



【図17】

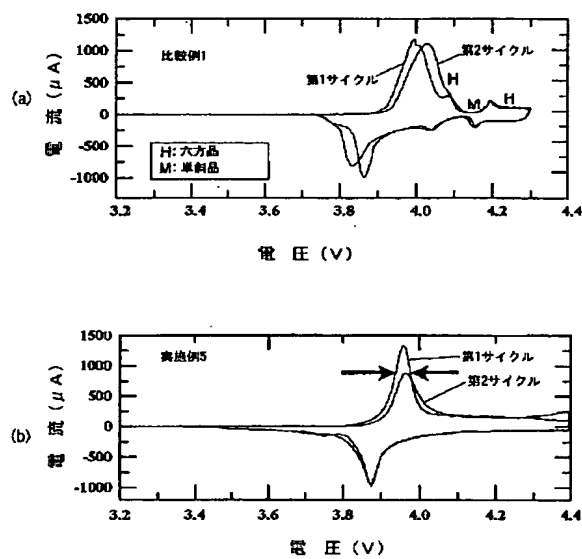


【图 1 4】

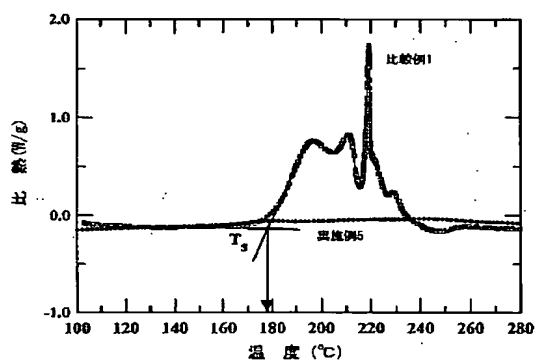


(b)

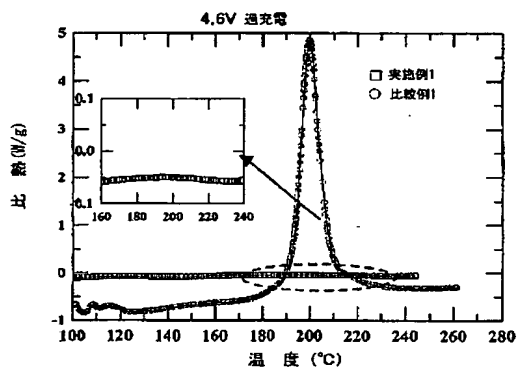
【図16】



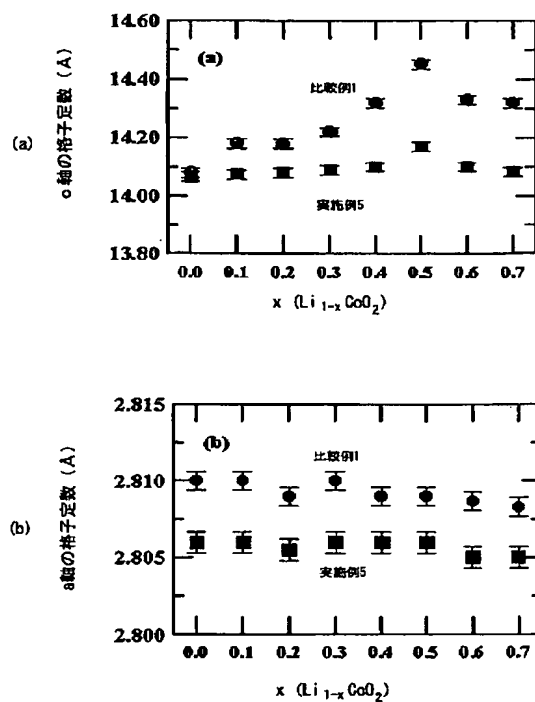
【図19】



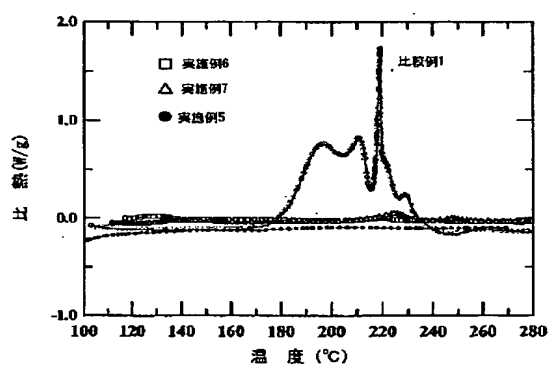
【図21】



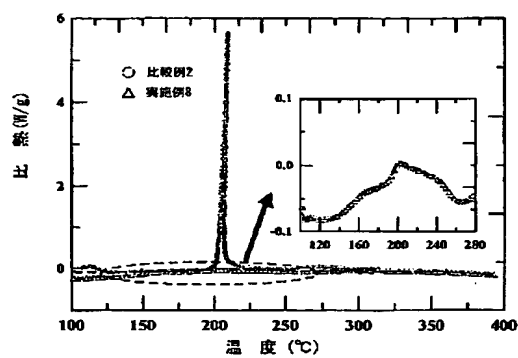
【図18】



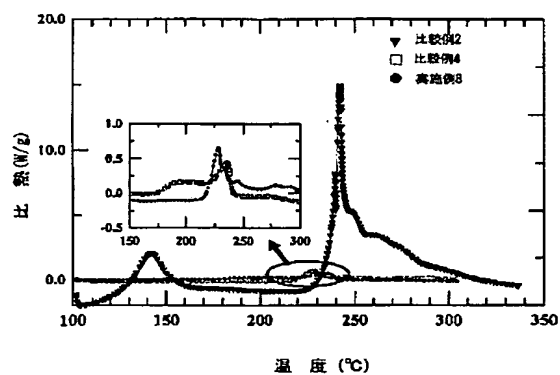
【図20】



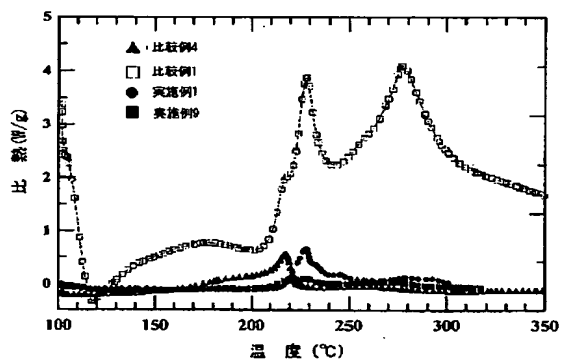
【図22】



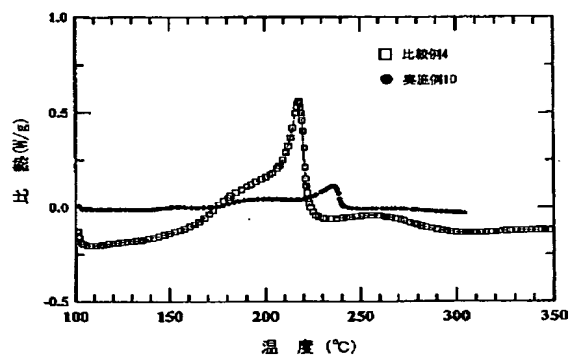
【図23】



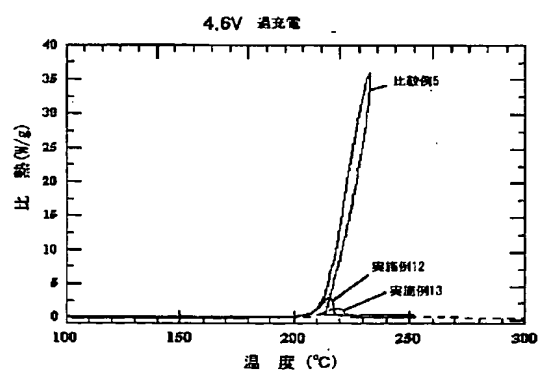
【図24】



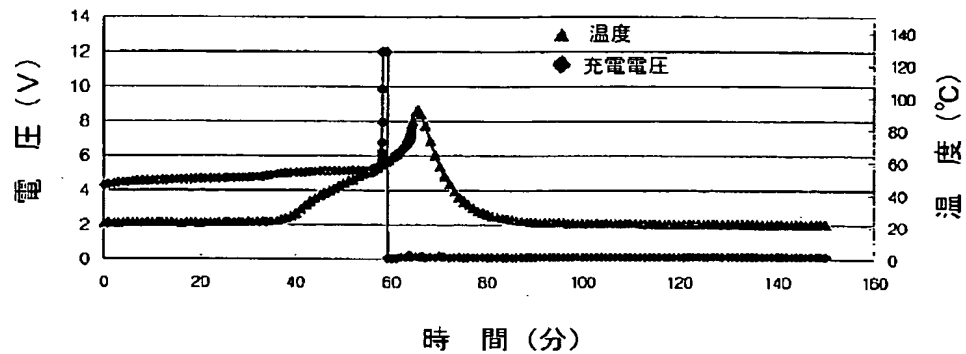
【図25】



【図26】



【図27】



フロントページの続き

(72)発明者 金 根 培

大韓民国京畿道水原市勸善區勸善洞（無番地）
漢城アパートメント808棟504号

(72)発明者 丁 元 一

大韓民国忠清南道天安市斗亭洞（無番地）
極東ヌルプルンアパートメント112棟
2004号

(72)発明者 朴 容 徹

大韓民国忠清南道天安市斗亭洞（無番地）
住公8団地101棟1503号

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AJ14 AK03
AK05 AL04 AL07 AL12 AM03
AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14
CJ02 CJ22 DJ08 DJ16 EJ05
HJ01 HJ04 HJ05 HJ08 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 AA19
BA16 BA17 CA08 CA09 CA11
CB04 CB08 CB12 DA09 EA12
FA05 FA17 FA18 GA02 GA22
HA01 HA04 HA05 HA08 HA14
HA20